



1975年5月27日
年 月 日
年 月 日

優先権主張

提出願第 58/375
提出願第
提出願第

特
許
公
報

特 許 願 (特許法第35条ただし書
の規定による特許出願)

昭和51年1月30日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 発明の名称

ビニルピロリドンポリマーの分子量を
増大させる方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

2

3. 発明者

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州バスキング、リ
ッジ、ラデル、プレイス 1.2番

氏 名

ドナルド・ヘンリー・ロレンツ (外2名)

4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニューヨーク州ニューヨーク郡
ニューヨーク市ウエスト、ファイティフアース
ト、ストリート 140番

氏 名

ジーエーエフ・コーポレーション (外0名) 2字制除

代表者

ウォルター・カール・ケム

国 籍

アメリカ合衆国

5. 代理人

住 所 大阪市西成区江17番北通2丁目32番地 (電話 大阪 (06) 441-1885)

氏 名 (4073) 安達 光雄 (外2名) 1行制除
氏 名 (5319) 安達 光雄 (外1名)

方 式 金 ()

明 細 書

1. 発明の名称 ビニルピロリドンポリマーの分
子量を増大させる方法

2. 特許請求の範囲

1. 反応槽で遊離基重合開始剤を用い液状媒体
中でビニルピロリドンを重合させる方法におい
て、ビニルピロリドンモノマー、懸濁媒体とし
ての炭素原子5~20の飽和脂肪族炭化水素、
懸濁助剤および混合物中のモノマー重量に基づ
いて約1~約3.5重量%の制御された量の水か
らなる液状混合物を作り、該液状混合物を攪拌
してビニルピロリドン液滴の懸濁液を作り、前
記ビニルピロリドン液滴を反応させまた懸濁液
中の前記ビニルピロリドンを反応させて該平均
分子重量200000より大なるビニルピロリド
ンの固体ポリマーを製造することを特徴とする
改良法。

2. 制御された量の水がモノマーの約2~約30
重量%の量で存在せしめられることを特徴とす
る特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 懸濁助剤が本発明方法の生成物を含む混合
物で始めの液体混合物中にモノマーに対し約
0.5~約5.0重量%の量で存在せしめられるこ
とを特徴とする特許請求の範囲第1項あるいは
第2項記載の方法。

4. 懸濁媒体中のモノマー全量の大部分と、制
御された量の水および懸濁助剤からなる混合物
を予め懸濁させ、この予備懸濁液にモノマーの
残りの小部分と重合開始剤からなる混合物を加
えることにより懸濁液が作られることを特徴と
する特許請求の範囲第1~3項何れかに記載の
方法。

5. 予備懸濁液をモノマー開始剤混合物添加前
に大体重合温度まで加熱することを特徴とする
特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 前記液状混合物にモノマーに対し約0.001
~約1.0モル%の炭素原子6~20の二官能性
多不飽和架橋剤を添加することを特徴とする特
許請求の範囲第1~5項の何れかに記載の方法。

7. 架橋剤がジアリルフタレートあるいはジア

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-144480

⑬公開日 昭51.(1976)12.11

⑫特願昭 51-9939

⑫出願日 昭51.(1976)1.30

審査請求 未請求 (全11頁)

庁内整理番号	7253 45	6917 4A
	7253 45	7342 45
	7342 45	7455 45
	7253 45	7434 26

⑫日本分類

Z6(B)B323
Z6(B)A141
Z6(B)C323
Z6(B)C161
Z6(B)C11
Z6(B)C193.11
9 B21
13(B)B52
13(B)B2
31 B2

⑬Int. Cl²

C08F 26/10
C08F 2/20
C09K 3/20
E21B 43/00
A61K 7/00
B01F 17/52

リルポリエチレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。

8. 架橋剤が始めの液状混合物の1部をなすことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の方法。

9. 生成物ポリマーを逡巡して反応から分離しフィルターケーキを作り、このフィルターケーキを沸点約100℃以下の溶剤で洗い、乾燥させ、乾燥生成物をフィルターから取り出し小粒子サイズに粉砕することを特徴とする特許請求の範囲第1～8項何れかに記載の方法。

10. 架橋ポリマー生成物が直径2.5ミルより大ならざる懸散多孔性粒子として得られることを特徴とする特許請求の範囲第1～9項何れかに記載の方法。

11. 液状混合物が、液状懸濁媒体として、ビニルピロリドンモノマー重量部当り1～3.5重量部のC₁₂-14パラフィンと、モノマーに対し約0.05～約5重量%の遊離基開始剤を含み、前記液滴の懸濁液が約1.5 mmHg～約2.5 psigの

する安定性、皮膚に対する毒性あるいは刺激性のないこと、通常の溶剤例えばアルコール、エーテル、ケトン等ならびに水および水性系での溶解性を有している。こういった有用な性質がこの種の中等度および高度の分子重ポリマーをして各種の用途例えば分散剤、保護被膜、ラミネートおよびフィルム、水性系での粘度調整剤およびフィルム形成剤に好適なものたらしめている。こういった基本的な利点を有するため、ポリビニルピロリドンの分子重量をさらに増大させてこのポリマーを例えば化学的に不活性なフィルター、有機化合物用の分子篩、触媒キャリアー等更に広範な用途に通ずるようになした従来知られているある種用途例えば化粧品増粘剤、顔料および染料分散剤でさらに有利に用いられるようにし、また油回収剤として、すなわち後述されている様な改善されたポリマーにより増粘された水を用いる油井からの油回収にこういった高分子量ポリマーを凝集剤として使用しうるようにすることが望まれている。

特開昭51-144480(2)
比力下約50℃～約120℃の温度で2～12時間反応せしめられることを特徴とする特許請求の範囲第1～10項何れかに記載の方法。

12. 液状混合物にさらにモノマーに対し約0.005モル%～約0.5モル%の二官能性多不飽和架橋剤を含有せしめられることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の方法。

13. 数平均分子量400000～2000000のポリビニルピロリドン。

14. K値100～200で数平均分子量450000～1500000の特許請求の範囲第13項に記載のポリビニルピロリドン。

15. 特許請求の範囲第13項記載のポリマーと液体キャリアーを含む増粘組成物。

16. キャリヤーが水であり、組成物が油井からのオイル回収における増粘剤であることを特徴とする特許請求の範囲第15項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

一般に、固体ポリビニルピロリドンポリマーは多くの望ましい性質、例えば熱および光に耐

このポリマーの分子重量を増大させること以外に多孔性顆粒状にポリビニルピロリドンを製造することも極めて有利である。

本発明方法により、比較的簡単なしかも工業的に可能な支出増をとるなりだけの手段でもつて懸濁重合法により製造されるポリビニルピロリドンの分子重量を非常にしかも予想外に増大せしめうることは見出された。

ビニルピロリドンに対する水性媒体を用いる懸濁重合法は公知であり比較的広範囲の粘度(すなわちK値約30～90)の工業的に活力的なポリマー生成物を与えている。

ビニルラクトムポリマー製造のための別の方法が米国特許第3,218,302号、同第3,117,004号に記載されており、該方法では懸濁媒体が非水性有機液体例えばハロゲン化炭化水素、非置換炭化水素、有機エーテル、グリコールあるいはサルファイドで、この媒体にさらに機械的手段により持続される懸濁液を安定化するため凝集剤が含有せしめられる。しか

しながらこの種の方法の欠点の一つはポリマーの分子重量範囲あるいは粘度を塊状重合法で得られる値より充分大に、すなわち数平均分子重量約100000あるいはK値約50より大にはなし得なかつた点である。ビニルラクタム重合のためのさらに別の方法が英国特許第1111503号に記載されている。この英国特許の重合法は上記と同様の有機液体反応媒体を用いるのであるが真の懸濁媒体を持続させるため造粒剤を使用しない。従つて上記の欠点以外に、大部分の用途において極めて望ましいとされている実質的に良好に形成された離散顆粒としてポリマー生成物を得ることができない。

本発明は極めて大きい分子量と非常に良好なK値をもつビニルピロリドンポリマーを製造するための工業的に実施可能な経済的方法を提供する。

本発明は数平均分子量が250000より大きい水溶性ポリビニルピロリドン顆粒を多孔質構造に作る。

ドン用二官能性ビニル架橋剤を含有せしめうる。しかしながらかかる架橋剤の添加は本発明方法においては任意条件であつて、架橋剤を用いても用いなくても、懸濁液に基づいて約20～約50重量%、通常約30～40重量%の固体濃度の如く、高い固体濃度で高分子量ポリマー生成物を得ることができる点に注目すべきである。

本発明の高分子量ポリマー生成物は微粉末～直径約25ミルの顆粒の如く離散顆粒として得るのが望ましい。

粘着(K値)が約80～約110であるポリビニルピロリドン多孔質顆粒は懸濁媒体に前記臨界面の水を加えることにより容易に得られる。しかしながらK値約100～約200のより粘度の大なるものが望まれる場合には水と架橋剤の双方を懸濁媒体に加えるのが好ましい。最高のK値をもつ生成物を得るため本発明方法を実施するに際しては反応混合物中に実質的に純粋な反応成分を加えることおよび反応帯から全ての酸素を除く注意を払らねばならない。

本発明はまた加圧反応帯を必要とせず、高い固体濃度でポリマーを得ることのできる高分子量ビニルピロリドンポリマーの懸濁重合法を提供するものである。

本発明は高分子量のビニルピロリドンポリマーを多孔質顆粒あるいはビーズの形に作るための懸濁重合法を提供する。

本発明に従えば、ビニルピロリドンモノマー、懸濁媒体としての飽和脂肪族炭化水素溶剤、懸濁持続を助ける懸濁剤あるいは造粒剤としてのアルキル化ビニルピロリドンあるいはビニルピロリドン-オレフィンコポリマー(数平均分子重量少なくとも5000)、遊離基開始剤および制御された量すなわちビニルピロリドンモノマー重量に基づいて約1～約5重量%の水を含む液状懸濁媒体を高温で重合させることを特徴とするビニルピロリドンの懸濁重合法が提供せられる。反応せしめられる懸濁媒体にはさらに、ポリマーK値が約100以上であることが望まれる場合、0.001～1モル%のビニルピロリ

ビニルピロリドンの本発明にかかる懸濁重合での溶剤はビニルピロリドンと混和はするが溶解はさせぬものであり、しかも高分子量ビニルピロリドンポリマー生成物が実質的に溶けないものである。溶剤はまた飽和脂肪族炭化水素である特徴をも有し、従来の芳香族あるいはハロゲンまたは酸素含有溶剤に比し懸濁媒体中に必須成分として含まれる懸濁助剤との適合性が遙かに良い点で優れているものである。本発明方法に好適なこういった溶剤の代表的なものは炭素原子5～約20の飽和脂肪族炭化水素(こういった目的に作られたものあるいは市販混合物にみられるような混合物を含む)例えばC₅～C₁₀アルカンの石油留分あるいは他の出所の炭化水素混合物例えば沸点約175℃のケロシンあるいは石油留分例えばバルゾール(重合反応に行われる粘度より高い沸点をもつ)である。しかしながら本発明方法での望ましい溶剤は兼溶あるいは蒸発によりポリマー生成物から遙かに容易に分離せられる沸点50℃～100℃のこう

いつたアルカン類である。この種の最も望ましいものはノルマルあるいは分枝鎖ヘキサン、ヘブタン、オクタンおよびシクロアルカン類例えばシクロペンタン、シクロヘキサンである。例え少量でも反応性酸素をもつ化合物を含む溶剤混合物は反応系で作られるポリマー鎖を早期に終結せしめる傾向があり、またある種アゾ開始剤あるいは触媒の場合には明らかな失活を招来しそのこともまた反応を停止せしめることにより本発明方法で作られるポリマー鎖の長さを実質的に制限することになるのである。避けるのが賢明である。

懸濁のために要する溶剤の量はいくつかの因子すなわち攪拌効率、触媒の選択、操作温度ならびに圧力、懸濁媒体中に任意的に用いられる懸濁剤ならびにその量によるものである。しかしながら溶剤は通常モノマーと等量乃至幾分それより過剰あるいはモノマー重量部当り約3.5重量部程度までの量で用いられる。本発明の重合法で用いられる溶剤の望ましい量はモノマー

は特に重要である。ポリマー顆粒あるいはフィルターケーキ生成物と組合された幾分か安定剤は通常回収されないが、所望により、重合完結後に固体生成物を溶剤で洗い乾燥させるとかあるいは任意の他の常法により前記顆粒あるいはフィルターケーキの表面から完全に除去することもできることが理解されるべきである。

こういった本発明方法に有用であることの見出されている安定剤あるいは懸濁助剤はポリビニルピロリドンアルキル変性ポリマー（例えばN-ビニル-メチルピロリドンポリマーおよびメチル変換モノマーとのコポリマー）およびGAFコーポレーションからアンタロンP-904、アンタロンP-804、アンタロンV-816、アンタロンV-516、ガネツクスP-704、ガネツクスV-220、ガネツクスV-516等（何れもGAFコーポレーションの登録商標名）として市販されているビニルピロリドンC₁₁~C₁₈、オレフィンコポリマーで、これらは本発明方法の溶剤に実質的に不溶である。本発明目的

重量部当り約1.5~約2重量部である。こういった混合物は懸濁液のビーズあるいは液滴中でポリマーの形成により反応帯での熱蓄積の適当な放散を与えしかも反応容積を適当な大きさに保ち大きすぎる装置を必要としたりまた生成物回収での困難性あるいは効率低下をさけることができる。一般に、使用溶剤量は懸濁を保ちまた懸濁した粒子の凝集をさけるに必要な量である。

既に述べた如く、本発明方法での懸濁は攪拌反応器中における様な標準型混合区域での機械的撹拌により主として保持される。しかしながら懸濁の維持は重合が進むにつれより粘稠粘着性となる懸濁液滴の凝集を防止するために用いられる種類の懸濁安定剤を少量加えることにより重合中に効果が高められまた長時間保たれる。この懸濁安定剤は液滴の表面に付着し、ポリマー液滴が作られる間中他の液滴と直接接触しないようにする働きがある。この安定剤の作用は高固体濃度の達成せられる本発明方法において

に対し、通常安定剤はモノマー重量に基づいて約0.5~約5重量部、好ましくは約1~約3重量部の量で用いられる。好都合には上記安定剤は数平均分子量約8000~約20500のポリマーである。

本発明の懸濁重合法に最も有効であることが見出された触媒あるいは重合開始剤はモノマーに可溶性である遊離基型の触媒である。従つて本発明方法で好適な開始剤にはアゾジイソブチロニトリル(VAZO-64として市販)、アゾジイソバレロニトリル(VAZO-52として市販)、ジメチルアゾジイソブチレート、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、t-ブチルパーアセテート、アセチルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジ-クミルパーオキサイド、クミルハイドロパーオキサイドおよび通常重合に用いられる任意の油溶性遊離基開始剤が包含される。開始剤の種類は触媒が反応中液相中に残つていよう重合反応温度に従い選択される。酸素の

含まれぬ系においての使用開始剤の割合はモノマー全重量に基いて約0.02~2重量%、好ましくは約0.05~約1.0重量%である。しかしながら酸素汚染物が存在する場合にはさらに幾分か開始剤が用いられ、例えば上記の量にさらに遊離状態の酸素あるいは遊離状態に還元可能な酸素のモル数と等モル量を加えた量で用いられる。上記開始剤の代りにあるいはそれらと共に活性光線を増感剤例えばベンゾフェノン、フロレーツセン、エオジン等と共にあるいはかかる増感剤を使用せずに利用することもできるが、余り望ましくはない。

一般に本発明の懸濁重合法は溶剤、モノマー、触媒、懸濁安定剤およびビニルピロリドン重量に基いて1~約35重量%の水の混合物を作ることにより実施しうる。この混合物は始め同じ区域で作ることができ、あるいは安定剤と共にまたは安定剤を加えずにモノマーと溶剤の混合物を予め作りそれに少なくとも開始剤と水とを別個に加えて作ることでもできる。この代りに、

成物の分子量に対し強い影響を及ぼすことができ従来得られなかつたような分子量のポリビニルピロリドンを得ることが可能であることが見出された。またこういつた製造を工業的に経済的方法で実施しうるが見出された。制御された量の水はまた、有微溶剤による熱の放散には関係なく、液滴内で行われる重合反応を遅らせそれにより連鎖終結を引きとめ遅らせるように液滴内により低いまたより一定した温度を与えることも出来る。水が包みされるこのメカニズムが上記のとおりであることを確認することはできないが、この理論はビニルピロリドンから通常得られるポリマー分子量の実質的な正味増に関しての最も真実らしい説明を与える。

本発明に従えば、ポリマーの分子量をいくらかでも顕著に増大させるためには少なくとも1重量%の水を懸濁媒体に添加あるいは混合しなくてはならない。上記範囲内において水の量はその低濃度では使用溶剤量に正比例するので、1重量%程度の低濃度の水の場合通常少なくと

別懸水開始剤混合物を作りモノマー懸濁液に加えてもよい。あるいはまた水を重合前および重合中に分けて加えてもよい。後者の場合、水の量は上記範囲での多い目の割合例えば約1.2~3.5重量%を用いるのが好都合である。

水を約1~3.5重量%加えることが本発明方法の高分子量生成物を得るのに臨界的である。本発明方法のメカニズムは確かではないが多分この水が反応中のモノマー液滴を膨潤させ、その形成と同時にポリマーとコンプレックスを作りポリマーの連鎖延長へとつながるものであろう。この反応中のものに対する水の化学的な効果は全く予想されていなかった。というのは従来水はその中で乳化あるいは懸濁重合が実施される不活性媒体として好適なものともみなされていたからである。従来重合法において水が不活性熱交換媒体として作用すること以外に何らかの作用をもっていることを示唆する文献もあるいはその証拠も存在していない。しかしながら、水を上記の臨界量で用いるならポリマー生

も1.5重量%の溶剤あるいはそれ以上の溶剤を用いることが望ましい。3.5重量%以上の水を加えるとか懸濁液に混合すると、懸濁液滴は水にとけ始めるような膨潤をなし、そのため非常に粘着性となり大きな凝集体を作りこれは懸濁されず反応器の底部に沈降し反応が断熱条件下に行われる時にフラッシュ発熱で溶剤ロスがおこるようになるまで発熱的な反応熱の蓄積を許すことになる。このような局所的な温度無制御が連鎖終結をもたらし、そのため本発明の高分子量ポリマーが得られぬようになる。さらにまた温度制御が失われるため溶剤分散剤の損失がおこりポリマー製造法として効率の悪い非経済的な方法になる。

本発明の生成物についていえば、ポリマーの分子量は約300000~2000000あるいはそれ以上である。このポリマー組成物の平均分子量を示すのに通常粘度測定値が用いられる。特定ポリマー混合物のK値が粘度データから計算されかかる混合物の平均分子量を示すも

のとして有利に用いられる。K値の決定法はモダンプラスチック第23巻、43、第157~61、212、214、216および218頁(1945年)に詳述されており、実験相対粘度式

$$\frac{\log e n_{rel.}}{C} = \frac{75K^2}{1+1.5KC} + K$$

でのKの1000倍と規定されている。式中Cはポリマー溶液100 cc 当りのg数での濃度であり、 $n_{rel.}$ は溶液の粘度対純溶剤の粘度の比である。小数値を用いることをさけるためにK値は計算粘性率を1000倍したものとして報告される。本発明目的に対してはK値が約80~200、好ましくは約90~160のポリマー物質が用いられる。

K値と比粘度($n_{sp.}$)は相互に転換可能であり、相対粘度($n_{rel.}$)を介して関連づけられる。すなわち粘度測定を溶液1 dl 当りポリマー1.00 gの濃度の溶液で25°Cで行った場合(C=1)、下記の関係がある。

$$1. n_{rel.} = n_{sp.} + 1$$

$$2. \text{相対粘度} = \text{比粘度} + 1$$

$$3. \text{相対粘度}$$

$$= 10(0.001K + 0.000075K^2 / (1 + 0.0015K))$$

$$4. n_{sp.}$$

$$= -1 + 10(0.001K + 0.000075K^2 / (1 - 0.0015K))$$

相対粘度、比粘度およびKはデイメンションをもたぬが、固有粘度($\log e n_{rel.} + C$)および無限粘度(固有粘度でCが0に近づく時の値)は稀釈すなわち濃度の逆数のデイメンションをもつ。無限粘度とKは濃度とは無関係であるよう意図されている。上述の範囲内での制御された量の水を加えることにより、好ましくは約4~約30重量部の水を加えることにより、K値が約110まであるいはそれ以上になる、分子量をもつポリビニルピロリドンが得られる。

二官能性架橋剤を好ましくは0.005~約0.5モル% (ビニルピロリドンのモル数に基づいて)の量で水ドクタード懸濁系に加えるとさ

らに高分子量の非ゲル化ポリマーが得られる。こうして200 K値に対応するような高分子量のものが得られる。本発明方法での好ましい架橋剤は炭素原子6~20を含む化合物および末端ビニル基をもつ例えばジアリルフタレート、ジアリルポリエチレングリコール、アリルアクリレート、N,N-メチレンビスアクリルアミド、ノ、7-オクタジエン、ブタンジオールジアクリレートあるいはジメタアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、アリルメタアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルエチルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレンおよびジビニルクロロベンゼンをもつポリマーであり、あるいはこういったポリビニル化合物の組合せであるが、米国特許第3689439号の第3欄および米国特許第3235490号の第1表に記載されているようなアルキレンビ

スアクリルアミド、アルキレングリコールジメチルアクリレート、ジビニルモノ-およびジ-環式芳香族化合物等の基をもつ任意の架橋剤を本発明に用いることもできる。こういった架橋剤を1モル%もの多い量で用いると非常に高分子量の生成物が得られるが、このポリマーは水不溶性炭素体の塊りであり所望の粒子サイズに粉砕しなければ離散粒子としてあるいは微細に懸濁した粉末として得られない。この濃度で水不溶性の形のもものは所望の多孔性を有しないので0.5%以上架橋されている生成物をさけることが好ましい。またポリマー生成物の物理形態に関しては、ポリマー粒子のサイズがどうであつても次に粉砕して所望サイズの填粒とすることができると注目すべきである。

広義には、本発明の懸濁重合は従来どおりの反応条件、例えば約1.5 mmHg~2.5 psigの圧力、好ましくは実質的に大気圧の下、約50°C~約120°C、好ましくは約65°C~約85°Cで一定条件下例えば反応槽での機械的攪拌あるいは

連続撹拌条件下での溶剤撹拌による撹拌下に1~2時間、通常約5時間以内の間実施される。通常この重合反応は始めの2あるいは3時間で80%以上完結せしめられる。

反応に分散された粉末あるいは顆粒を与えるため、懸濁重合を実施する好ましい方法は、モノマーの大部分、蒸留水、溶剤および懸濁安定剤の混合物を架橋剤の存在あるいは不存在下に作り、次にこの混合物を所望の重合温度とし、次に別途に作られた開始剤溶液とモノマーの残りの混合物を加えるのである。こうすると開始剤の存在下に品質の悪いポリマーの形成を促進する傾向のある低温を通過する欠点をさけることができあるいは反応性が熱くまた反応速度が低い温度で反応を実施し溶液中に懸濁モノマーがとらえられ粘着性の塊りとして生成物が得られるようなことをさけることができるのである。

本発明の粒状ポリマー生成物はケーキの形でフィルター上に集められ、このケーキを洗って乾燥させても粒状を保っている。洗浄は分散剤

以下実施例により本発明を説明するが、これら実施例は本発明の説明として記載したものであつて本発明の範囲を限定する意図のものではない。また非常に高分子量のビニルピロリドンポリマーを与えるのに下記実施例に示されているものとはちがつた任意の割合の架橋剤および/または本発明の範囲内での水の割合、および任意の前述の溶剤、安定剤あるいは開始剤を用いることもできることが理解されるべきである。また前述の架橋剤の任意のものを始めからあるいは重合開始後に、最も好ましくは懸濁液中に始めに存在するモノマーのモル数に対し0.02~0.1モル%の割合で加え、さらに高分子量のビニルピロリドンポリマーすなわちK値が175あるいはそれ以上になるようにすることも可能であることが理解されるべきである。

特にことわりなき限り下記実施例での割合および部は全て重量により示した。

実施例 1

6枚羽根タービン撹拌機およびサーモウエル

特開昭51-144480(7)として用いたものと同じ溶剤を用いて、あるいは別の低沸点分散剤を用いて、あるいは任意の不活性である通常の洗浄剤例えばメチルエチルケトン、アセトン、ブタノン、シクロヘキサンの如きケトン、ブチルエーテル、ジオキサン、石油エーテルの如きエーテルおよび他の不活性液体例えばテトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等を用いて、あるいは固体生成物と組合されている高沸点分散剤を有利に置換しうる任意の不活性液体を用いて行われる。このような高沸点液の置換は生成物の空中あるいは真空乾燥を容易にする。こういった洗浄材料の混合物を洗浄操作に用いることもできる。

少量の、例えば水の量に基いて5~30重量%のアルカリ金属あるいはアンモニウム塩電解質例えばナトリウム、カリウム、リチウムあるいはアンモニウムの硫酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物あるいはリン酸塩をポリマー生成物に多孔性を加えるためポリマー懸濁液中に加えることもできる。

をもちけたスチール製オートクレーブで予め蒸留水で洗い窒素を充分バージしたものに下記混合物を仕込んだ。

2/25gのビニルピロリドンモノマー

4.25gの蒸留水(ビニルピロリドン全量に対し17重量%)

50gのガンテツクスV-516(GAFコーポレーションで製造されている懸濁剤、ビニルピロリドンとC₁₈オレフィンの50/50グラフトコポリマー)

5000gのn-ヘプタン

上記各成分の添加順はヘプタンと懸濁剤の混合物に連続撹拌下にビニルピロリドンを加え、次に水を加えた。しかしながらどんな順で添加して懸濁液を作つても同じ利点をうるることができることを理解すべきである。また所望により重合反応中にさらに懸濁剤を追加してもよい。

別のシリンダー中で37.5gのビニルピロリドンモノマーを1gのアゾビスイソブチロニトリル(デュボンから登録商標名VAZO-64として市販されている重合開始剤)と混合した。反応器と上記シリンダーを共に10インチHg

真空ゲージまで排気し、乾燥窒素ガスを導入し減圧を解除した。この操作を ~ 2 回繰返した。

攪拌反応器内容物を 75°C にしてから連続攪拌下この反応時にシリンダー内容物を加えた。反応器を次にシールし 74°C で ~ 6 時間保ち、次に室温まで冷却し、内容物をフィルターにあげた。得られたフィルターケーキを次に中等度の減圧下 50°C でトレー乾燥し、乾燥重量 237.5g のポリビニルピロリドンを得た。

このポリビニルピロリドンの相対粘度を、乾燥ポリマーの化学純エタノール ~ 8 溶液($\text{W/V}\%$)を作り決定した。このポリマーの粘度は 4.43 でありこれは 9.1 の K 値ならびに約 370000 の数平均分子量に相当することが判つた。

本実施例で得られた実質的に高分子量のポリビニルピロリドンは化粧用顔クリームフォーミュレーションに該フォーミュレーションの約 $0.1\sim 1.0$ 重量 $\%$ の量でそれに増粘効果をもたせ従つてクリームのモイストチャー特性を

実施例 1 と同様に別のシリンダー中で混合物を作り、同じ反応条件で反応させた。本実施例では 220g のポリビニルピロリドンが得られた。乾燥ポリマーの化学純エタノール ~ 8 (W/V)溶液を作り相対粘度を同様に決定した。本実施例での相対粘度は 7.63 でこれは K 値 109.6 および数平均分子量約 550000 に相当する。

本実施例の生成物はポリマーフラツジング油回収法(ジャーナル・オブ・ペトロリウム・テクノロジー、 1974 年 1 月、第 $33\sim 41$ 頁に詳述されている)に特に有用である。同刊行物に記載されているブツシャー 700 (加水分解ポリアクリルアミド)の代りに上記乾燥生成物の懸液を同じ濃度ならびに同じ条件下で用い非常に良好な油回収が得られる。ブツシャー 700 の代りの本発明生成物はポリマー保護剤と共にあるいは該保護剤なしに用いられる。

実施例 3

実施例 1 に述べたと同じ方法および装置を用

特開昭51-144480(8)
良くするために加えることができる。一例としてアルポーレンクリーム(ノルクリフ・ラボラトリーズ・インコーポ・で製造されているクリンシングクリーム) 50g に対し約 9.2 の K 値をもつ上記ポリビニルピロリドン ~ 8 を加えた。得られたクリンシングクリームはよりヘビーなナイトクリームの粘稠度まで増粘されそのモイストチャー特性は明らかであつた。

上記懸濁重合を 4.25g の蒸留水の代りに等量の n -ヘプタンを用い従つて n -ヘプタン 5500g を用い繰返し実施した。得られたポリマーの K 値は 8.3 より小であつた。

実施例 2

実施例 1 に述べた方法を繰返した。ただし反応器に次の混合物を仕込んだ。

21.25g のビニルピロリドン

750g の蒸留水(ビニルピロリドンモノマー全量に基づいて 30%)

50g のガネツクスV-516

4000g のヘプタン

いたが、ただし反応混合物の割合ならびに成分は下記のとおりとした。

2200g のビニルピロリドン

500g の蒸留水

50g のガネツクスV-516

4000g のヘプタン

3.8g のジアルキルポリエチレングリコール 600 (アリルクロライドとポリエチレングリコールでガフコーポレーションからガファノールE-600として市販されているものとの反応で作られる架橋剤)

別のシリンダーには 1g のVAZO-64と 300g のビニルピロリドンモノマーを仕込んだ。この実施例から 3110g のポリビニルピロリドン生成物が得られた。 ~ 8 乾燥生成物(W/V)化学純エタノール液を用いて得られた相対粘度は 4.47 でこれは K 値 155 、数平均分子量約 1200000 に相当する。

本実施例の生成物は顔料分散剤として有用である。特に、この非常に高分子量のポリマーは $0.3\sim 5$ 重量 $\%$ 、本実施例では 4 重量 $\%$ の量で次の組成物に攪拌下に加えられる。

300gデイクソン硫酸粉砕グラファイト

700g蒸留水

この混合物を次に液体剪断ミル中で2時間粉碎させる。24時間放置すると黒色上澄層が高粘度のチクソトロピー層の上にできる。上澄液を傾斜しワアトマンNo.40フィルター紙を通じ戸越し試験した。戸越し澄液はpH4-11で電解液に対し安定で凝集あるいは沈澱を生じなかった。

実施例 4, 5, 6および7

実施例1と同じ方法および装置を用い、またフォーミュレーションも同じにして実験を繰返したが、ただし実施例1と同じ溶剤の量を変えあるいは別の炭化水素溶剤を用いた。懸濁媒体として用いた溶剤ならびに溶剤対ビニルピロリドンの濃度比(重量対重量比)を下記第1表に示してある。

表 1

実施例1の500gの代りに用いられた溶剤

実施例	溶 剤	懸 濁 液 特 性			
		溶剤:VP (wt:wt) 2:1	溶剤:VP (wt:wt) 1.8:1	溶剤:VP (wt:wt) 1.6:1	分散性 維持できず 極めて良好
4	ベンゼン	分散性 維持できず	分散性 維持できず	分散性 維持できず	極めて良好
5	n-ヘキサン	優 秀	極めて良好	極めて良好	極めて良好
6	n-ヘプタン	優 秀	優 秀	優 秀	優 秀
7	1,1-ジメチルオクタタン	極めて良好	極めて良好	極めて良好	極めて良好

n-ヘキサンは室温で65°Cまでのため試験を制限する。
n-ヘキサンは他の分散助剤(例えばガネックスV-220:ガネックス-P904
ガネックスV-220にビニルピロリドンをグラフトさせたもの)と同等に良好である。

n-ヘプタンはn-ヘキサンについて述べたと同じ他の分散助剤と同様に良好である。

キシレンおよびトルエンの如き溶剤は2:1の様な比較的溶剤濃度を大にしても結果が悪かった。こういった芳香族溶剤は経済的に実現不可能と思われる程の量の分散助剤とか工業的に採用し得ぬような混合装置を用いるのでなければ所望の懸濁液を保持し得ない。

実施例4で作られたポリマーを溶剤としてのベンゼンと共に用いる場合には分散助剤との適合性が悪く従つて懸濁の悪いものが得られるにすぎない。

実施例 8~10

下記実施例は少量の制御された量の水をビニルピロリドンモノマーの懸濁重合での懸濁媒体に加えると得られるポリマー生成物の分子量およびK値に顕著な効果のあることを示すため実施された。従つて実施例8~10は水を含み懸濁媒体と僅々の量で水を含む媒体での効果を比較報告している。これらの結果は第2表に示されている。

実施例1に述べた一般法および装置がこれら

実施例において繰返されまた用いられているが、ただし実施例8, 9および10においては0.1重量%のVAZO-60 (モノマーに基づいて)が用いられ、他方残りの実施例では0.04重量%のVAZO-64 が用いられている。また実施例1に報告されている42.5gの水の代りに、水の量は第2表に示されている重量%の如く変更せしめられた。

表 2

実施例	H ₂ Oの重量多 (V.P.の重量に對し)	得られたポリマーの K値	生成物の数平均分子量 (Mn)
8	0	77.5	—
9	2	81.5	—
10	10	86.5	—
11	13	87.4	330000
12	15	92.0	380000
13	18	94.5	400000
14	20	97.6	410000
15	22	100.4	450000
16	25	107.5	520000
17	30	108.0	520000
18	33	—	520000

凝集物ができた。

例えば1200000もの高分子量にする効果があつた。こういったポリマー生成物は多孔質構造の水溶性ポリビロリドン顆粒であつた。

実施例	架橋剤 (V.P.モル比に 対するモル%)	H ₂ O重量% (V.P.重量に 対する)	3 表 (その1)	ポリマー生成物の 数平均分子量 (Mn)	ポリマー生成物の K値
19	ジアリルフタレート 0.005	28		510000	1057
20	0.01	28		560000	1116
21	0.02	20		660000	1200
22	0.04	28		670000	1215
23	ジアリルポリエチレ ングリコール600 0.005	28		580000	1125
24	0.01	28		640000	1180
25	0.013	28		670000	1213
26	0.02	20		1200000	1550

特開昭51-144480(10)

33重量多の水の場合、懸濁粒子の凝集が生じたが、反応槽により大なる割合の溶剤を用いればすなわち溶剤：モノマーを2.5：1～3：1にすれば、あるいは懸濁助剤を大減使用すればこの欠点を回避することができる。上記条件の何れの場合にも水の重量多は約3.5重量多まで増大させることができ非常に増大せる分子量のポリマーを得ることができる。しかしながら3.5重量多以上の水の場合には望ましからざるポリマーの粘着性凝集塊が得られる。

実施例 19～31

下記実施例19～31は本発明方法の懸濁媒体に種々の濃度で種々の架橋剤を加える場合の影響を示すものである。実施例1に示した一般的方法ならびに装置を用いたがたたし水の量は表3に示される如く変えた。また重合反応が開始された時反応槽中のモノマー懸濁液に表示架橋剤を表示量添加した。

何れの場合にも水ドクター懸濁液中の架橋剤はポリマーのK値を100以上にまた高分子量

特開昭51-144480(11)

ジアリルメチル置換フタレート、ジアリルエチル置換フタレート、ジアリルナフタレート、ジアリルポリエチレングリコール（例えば-300、-400、-1000、-1540、-4000あるいは-6000）の任意のものあるいは任意の水溶性ジアリルポリプロピレングリコールを上記実施例（例えば実施例1乃至6）で代りに用いても同様に高分子量で高いK値のポリマーを得られることが理解されるべきである。また上記とは別の任意の他の架橋剤が上記実施例でのものの代りに用いられやはり非常に大きな分子数とK値をもつポリマーを与える。

特許出願人 ジーエーエフ・コーポレイション

代理人 安 達 光 雄
同 安 達 智

実施例	架橋剤 VPモル比 (対するモル%)	ポリマー生成物の 平均分子量 (Mn)	ポリマー生成物の K値
27	0.01	520000	107.3
28	0.02	490000	104.0
29	0.071	490000	103.9
30	1.7-オクタジエン 0.044	460000	102.2
31	0.1	555000	110.4

6. 添附書類目録

- (1) 明細書 1通
(2) 図面 1通 / 行削除
(3) 委任状およびその訳文 各1通
(4) 優先権証明書およびその訳文 各1通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

- (1) 発明者
住所 アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州ペン、アーシル、
アツブルゲイト、アヴェニュー 803番
氏名 アール・ピアス・ウィリアムズ
住所 アメリカ合衆国マサチューセッツ州レキシントン、
リチャーズ、ロード 13番
氏名 ハーマン・ソロモン・シャルツ

(2) 代理人

氏名 (6890) 代理人 安 達 智 } 2行削除
住所 大阪市西区江戸堀北通2丁目32番地
氏名 (6890) 代理人 安 達 智

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 51 年特許願第 9939 号 (特開昭 51-144480 号 昭和 51 年 12 月 11 日 発行 公開特許公報 51-1445 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl.	識別記号	序内整理番号
C08F 26/10		7308-4J
2/20		7102-4J
C09K 3/20		7229-4H
E21B 43/00		7143-2D
// A61K 7/00		7432-4C
B01F 17/52		7203-4C

手 続 補 正 書 (自発)

昭和 57 年 10 月 16 日

特許庁長官若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示 昭和51年特許願第9939号
2. 発明の名称
ビニルピロリドンポリマーの分子量を
を増大させる方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
寄附等
氏名 ジー・エー・エフ・コーポレーション
4. 代理人
住 所 大阪市西区江戸堀1丁目22番32号
(電話06(441-1816・444-4530))
氏 名 (5969) 安 達 光 雄
5. 補正の対象
明細書の特許請求の範囲の欄



(1)

(2)

別 紙

6. 補正の内容

別紙のとおり。

以 上

特許請求の範囲

1. 反応槽で遊離基重合開始剤を用い液状媒体中でビニルピロリドンを重合させる方法において、ビニルピロリドンモノマー、モノマー1重量部について少なくとも同重量部で3.5重量部までの懸濁媒体としての炭素原子5〜20の飽和脂肪族炭化水素、懸濁助剤および混合物中のモノマー重量に基づいて約1〜約35重量%の制御された量の水からなる液状混合物を作り、
(①懸濁液を作り、前記ビニルピロリドン液滴)該液状混合物を攪拌してビニルピロリドン液滴を反応させまた懸濁液中の前記ビニルピロリドンを反応させて数平均分子量2000000より大なるビニルピロリドンの固体ポリマーを製造することを特徴とする改良法。
2. 制御された量の水がモノマーの約2〜約30重量%の量で存在せしめられることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. 懸濁助剤が本発明方法の生成物を含む混合物で始めの液体混合物中にモノマーに対し約0.5

～約 5.0 重量%の量で存在せしめられることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項あるいは第 2 項記載の方法。

4. 懸濁媒体中のモノマー全量の大部分と、制御された量の水および懸濁助剤からなる混合物を予め懸濁させ、この予備懸濁液にモノマーの残りの小部分と重合開始剤からなる混合物を加えることにより懸濁液が作られることを特徴とする特許請求の範囲第 1～3 項何れかに記載の方法。

5. 予備懸濁液をモノマー開始剤混合物添加前に大体重合温度まで加熱することを特徴とする特許請求の範囲第 4 項記載の方法。

6. 前記液状混合物にモノマーに対し約 0.001～約 1.0 モル%の炭素原子 6～20 の二官能性多不飽和架橋剤を添加することを特徴とする特許請求の範囲第 1～5 項の何れかに記載の方法。

7. 架橋剤がジアリルフタレートあるいはジアリルポリエチレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第 6 項記載の方法。

8. 架橋剤が始めの液状混合物の 1 部をなすことを特徴とする特許請求の範囲第 6 項記載の方法。

9. 生成物ポリマーを濾過して反応から分離しフィルターケーキを作り、このフィルターケーキを沸点約 100℃以下の溶剤で洗い、乾燥させ、乾燥生成物をフィルターから取り出し小粒子サイズに粉碎することを特徴とする特許請求の範囲第 1～8 項何れかに記載の方法。

10. 架橋ポリマー生成物が直径 25 μm より大ならざる疎数多孔性粒子として得られることを特徴とする特許請求の範囲第 1～9 項何れかに記載の方法。

11. 液状混合物が、液状懸濁媒体として、ビニルピロリドンモノマー重量部当り 1～3.5 重量部の O_2 ～ O_2 、パラフィンと、モノマーに対し約 0.05～約 5 重量%の遊離基開始剤を含み、前記液滴の懸濁液が約 15 mm Hg～約 25 psig の圧力下約 50℃～約 120℃の温度で 2～12 時間反応せしめられることを特徴とする特許請求

の範囲第 1～10 項何れかに記載の方法。

12. 液状混合物にさらにモノマーに対し約 0.005 モル%～約 0.5 モル%の二官能性多不飽和架橋剤を含有せしめられることを特徴とする特許請求の範囲第 11 項記載の方法。

13. 数平均分子量 400000～2000000 のポリビニルピロリドン。

14. \bar{M}_w 値 100～200 で数平均分子量 450000～1500000 の特許請求の範囲第 13 項に記載のポリビニルピロリドン。

15. 特許請求の範囲第 13 項記載のポリマーと液体キャリアーを含む増粘組成物。

16. キャリヤーが水であり、組成物が油井からのオイル回収における増粘剤であることを特徴とする特許請求の範囲第 15 項記載の組成物。